

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-141594

(43)Date of publication of application : 30.05.1990

(51)Int.Cl.

C25D 1/02

(21)Application number : 63-296763

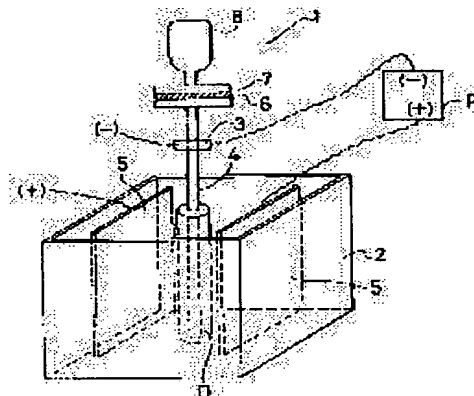
(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.1988

(72)Inventor : TAKAZAWA YOICHI  
ABE YOSHIFUMI  
INOMATA TAKEHIKO**(54) METHOD AND DEVICE FOR FORMING HIGH-PURITY METALLIC CYLINDRICAL BODY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To deposit an extremely high-purity metal around a revolving shaft of a cathode and to produce a cylindrical body consisting of the high-purity metal for production of a superconducting wire by putting an electrolyte contg. metal ions into an electrolytic cell, immersing consumable anodes and the cathode consisting of the revolving shaft therein and energizing the two electrodes while revolving the cathode.

**CONSTITUTION:** The electrolyte consisting of an aq. soln. contg. copper sulfate and sulfuric acid is put into the electrolytic cell 2 and the consumable anodes 5, 5 consisting of copper plates and the cathode consisting of the revolving shaft 4 made of Ti are immersed therein. A DC voltage is applied between the cathode 4 and the anode 5 by a power source P to energize the two electrodes and while the Cu ions are replenished by dissolving the copper plates of the consumable anode 5, the copper D having the extremely high purity is deposited at a uniform thickness around the Ti revolving shaft 4 which is the cathode. The cathode is taken out of the electrolyte when the deposited copper D grows to a prescribed thickness. The deposited copper is then pulled from the revolving shaft 4 and the cylindrical body of the Cu having the extremely high purity for production of the superconducting wire is thus produced.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

## BEST AVAILABLE COPY

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-141594

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 25 D 1/02

識別記号

庁内整理番号

7730-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)5月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高純度金属円筒体形成方法及びその装置

⑯ 特 願 昭63-296763

⑰ 出 願 昭63(1988)11月24日

⑱ 発 明 者 高 沢 洋 一 茨城県日立市宮田町3453番地 日本鉱業株式会社日立製錬所内

⑲ 発 明 者 安 部 吉 史 茨城県日立市宮田町3453番地 日本鉱業株式会社日立製錬所内

⑳ 発 明 者 猪 股 武 彦 茨城県日立市宮田町3453番地 日本鉱業株式会社日立製錬所内

㉑ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 倉 橋 暎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高純度金属円筒体形成方法及びその装置

## 2. 特許請求の範囲

1) 電解液が充填された電解槽に、陰極として回転軸を回転自在に担持し、陽極として被電着金属を配置すること、

前記回転軸を所定速度で回転させること、

前記回転軸と前記被電着金属との間に所定の電流密度で通電し、回転中の前記回転軸上に前記被電着金属を所定厚まで円筒状に電着させること、

前記回転軸上で前記電着した金属が所定厚まで電着したときに、前記回転軸を前記電解槽から取り出し、前記電着した金属の部分のみを前記回転軸から引き抜くことの各工程を備えた高純度金属円筒体形成方法。

2) 電解液を収容した電解槽と、少なくとも一部

は電解液中に浸漬され回転駆動される陰極回転軸と、浸漬され陽極として用いられる被電着金属と、前記回転軸を支持するための回転軸支持手段と、前記回転軸を回転させる回転駆動手段と、前記回転軸及び前記被電着金属の間に通電するための電源とを備えて成る高純度金属円筒体形成装置。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金属パイプのような金属円筒体を形成する装置に係わり、特に電解精製法を利用して純度の低い金属より直接的に高純度の金属の円筒体を形成し、超電導線の安定化材料として利用することができるような純度の極めて高い金属の円筒体を形成する高純度金属円筒体形成方法及びその装置に関する。

従来技術及びその問題点

従来、例えば、超電導線を製造する場合、チタン、ニオブ、スズ等から成る超電導合金を高純度

Cuパイプのような高純度パイプ中に複合して素線を作製し、この作製された素線を多数本束ねて、さらに、高純度Cuパイプのような高純度金属パイプに充填し、これを押出し加工あるいは引抜き加工等によって所定サイズに製造していた。このように超電導線を製造する際に用いられる高純度Cuパイプのような高純度金属パイプは、超電導線の一部が常電導に転移した場合でも、流れている電流を高純度金属に分流させてジュール熱の発生を小さく抑えるため等に用いられるものであり、したがって、この高純度金属パイプは、超電導線の安定化材料として用いられるもので、これに用いられる金属は、不純物を含まず、極めて高い純度が求められるものである。

このような高純度金属パイプは、これまで、例えば高純度のCuのような金属を融解して所定の鋳型に流し込んで高純度金属パイプを作製していたり、あるいは「るつぼ」内で高純度金属を融解し、そのまま冷却して金属の塊を作り、その後は周辺部もしくは中心部を切削加工して円筒状にし

3

#### 発明が解決しようとする課題

したがって、本発明は、上記の点に鑑みてなされたもので、その目的は、融解工程を必要とすることなく、しかも真空状態あるいは高純度るつぼ等の特殊な設備や器具を必要とすることなく、簡単かつ容易に、超電導線等に用いられる高純度金属円筒体を、不純物の侵入汚染を招くことなく製造することができる高純度金属円筒体形成方法及びその装置を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

上記目的は本発明に関わる高純度金属円筒体形成方法及びその装置によって達成される。要約すれば本発明は、電解液が充填された電解槽に、陰極として回転軸を回転自在に担持し、陽極として被電着金属を配置すること、前記回転軸を所定速度で回転させること、前記回転軸と前記被電着金属との間に所定の電流密度で通電し、回転中の前記回転軸上に前記被電着金属を所定厚まで円筒状に電着させること、前記回転軸上で前記電着した金属が所定厚まで電着したときに、前記回転軸を

5

たのち押出し加工機によってパイプ状にして金属パイプを作製するか、または鍛造圧延によって得られた金属板を丸めた後、その継目を溶接してパイプ状にして金属パイプを作製していた。

しかし、上記したような従来技術では、高純度金属の溶解工程が必要であり、このとき溶解工程に伴う作業により、あるいは溶解工程に用いられる「るつぼ」等から、作製される高純度金属パイプへ鉄(Fe)、銀(Ag)あるいはイオウ(S)等の不純物の侵入が避けられなかった。このような不純物の侵入が起これば不純物の影響により、超電導線用安定化材料としての3R(Residual Resistance Rate)値、すなわち残留抵抗値が大きく低下して、この高純度金属パイプの超電導線用安定化材料としての使用に支障をきたすことになる。このため、不純物の汚染なく高純度金属を融解して高純度金属パイプを作製するためには、高純度金属を真空中で鋳造したり、あるいは高純度るつぼ等を使用しなければならず、特殊な設備や器具を必要としていた。

4

前記電解槽から取り出し、前記電着した金属の部分のみを前記回転軸から引き抜くことの各工程を備えた高純度金属円筒体形成方法、及び電解液を取容した電解槽と、少なくとも一部は電解液中に浸漬され回転駆動される陰極回転軸と、浸漬され陽極として用いられる被電着金属と、前記回転軸を支持するための回転軸支持手段と、前記回転軸を回転させる回転駆動手段と、前記回転軸及び前記被電着金属の間に通電するための電源とを備えて成る高純度金属円筒体形成装置である。

#### 実施例

以下、本発明を、その一実施例に基づいて添付図面を参照しつつ説明する。

まず、本発明の実施例について説明する前に、本発明の原理について第1図を参照して説明する。第1図は、本発明による高純度金属円筒体形成装置の原理図を示すもので、本発明の高純度金属円筒体形成装置1は電解槽2を備え、この電解槽2内には、撹動電極3を介して電源Pのマイナス極に接続される陰極としての回転軸4が配置さ

6

れると共に、この回転軸 4 に対してやや離間して電源 P のプラス極に接続される陽極としての一对の被電着金属である銅板 5 が配置されている。ここで、この被電着金属とは、陽極としての銅板 5 が電気分解により溶解して、陰極としての回転軸 4 上に析出して電着するような、陽極として用いられる金属をいう。

回転軸 4 は、電解槽 2 内に浸されていない一端部側において、絶縁部材 6 を有する連結部 7 を介して回転駆動部 8 に着脱自在に連結、固定されており、この回転駆動部 8 からの回転駆動力が回転軸 4 に正確に伝達されるように構成されている。そして、回転軸 4 の他端側は、電解槽 2 内で回転自在となるように、電解槽 2 の底板よりもやや離間していると共に、電解槽 2 内には、例えば硫酸に銅を溶解して作製された電解液 L が所定量充填されている。

このように構成される本発明の高純度金属円筒体形成装置は、電源 P から所定の電流密度にて陰極としての回転軸 4 及び陽極としての銅板 5 に通

電すると共に、回転駆動部 8 を作動して回転駆動部 8 からの回転駆動力を、絶縁部材 6 を有する連結部 7 を介して回転軸 4 に伝達し、回転軸 4 を所定の回転数で回転する。

そのとき、電解液 L が充填された電解槽 2 では、通電により、電気分解の原理によって電気分解が起こり、被電着金属としての陽極の銅板 5 は溶解すると共に、陰極の回転軸 4 には、陽極の銅板 5 からの銅が析出して付着、すなわち電着する。その際、回転軸 4 は、回転しているので、回転軸 4 の表面には、析出銅 D が均一に付着され得る。このようにして回転軸 4 上には、析出銅 D が付着し、この析出銅 D は回転軸 4 の周囲において円筒状に形成され、しかも回転軸 4 表面上に析出した析出銅 D は、始めに陽極として用いられた被電着金属としての銅板 5 の純度よりもかなり純度の高いものが得られる。すなわち、純度の低い被電着金属として用いられる陽極の銅板から純度の高い析出金属、すなわち析出銅が陰極の回転軸に析出、電着して、電解精製が行なわれるものである。

7

る。

このようにして得られた回転軸 4 上の析出銅 D は、回転軸 4 を連結部 7 から離し、その後回転軸 4 上の析出銅 D のみを器具等にて固定し、回転軸 4 を引き抜くことにより、回転軸 4 部分が中空になった円筒状の析出銅 D が得られる。なお、このとき、回転軸 4 から析出銅 D の引き抜きを容易とするために回転軸 4 の表面に石鹼液等を上記した電解精製に先立って予め塗布しておくことが好ましい。

以下、本発明による一実施例を第 2 図を参照して説明する。

第 2 図は、本発明による高純度金属円筒体形成装置の一実施例の部分的に破断した概略斜視図であり、この高純度金属円筒体形成装置 10 は、横型タイプのものであり、矩形状になる外槽 11 及びこの外槽 11 内に収容される矩形状の電解槽としての内槽 12 を備えており、外槽 11 は、基台 A に載置されている。内槽 12 は、第 1 図に示される如く外槽 11 内に収容されるように、外槽 1

8

1 よりもやや小さく形成されており、その長手方向が外槽 11 の長手方向と一致させられて外槽 11 内に収容されるが、その際、内槽 12 は、外底部両端側に一对の脚 13 を有し、これらの脚 13 により内槽 12 は、外槽 11 の底板よりやや離間して外槽 11 内に収容されている。

外槽 11 の長手方向と直交する外層 11 の両側壁 14 及び内槽 12 の長手方向と直交する内層 12 の両側壁 15 には、そのほぼ中央部に、それぞれ、上方が開口した縦長のスリット 16、17 が外槽 11 及び内槽 12 の底部よりも好適位置の高さまで設けられている。両側壁 14、15 に設けられるこれらのスリット 16、17 は、外槽 11 及び内槽 12 の長手方向に沿って一致している。

したがって、スリット 16、17 の上方から挿入し、これらのスリット 16、17 の側部とわずかに離間させ、かつこれらのスリットを通して内槽 12 内及び外槽内 11 を通過するように回転軸 18 を配設することが可能であり、この配設され

9

—571—

10

た回転軸 18 は、外槽 11 の長手方向にて、外槽 11 の外側両端部に配設される回転軸支持手段としての一对のベアリング 19 に支持される。これらのベアリング 19 は、好適な高さに設定されたベアリング載置台 20 上に着脱可能に固定され、このベアリング載置台 20 は、前述した基台 A 上にて固定される。なお、回転軸 18 は、本実施例ではチタン製である。

一对のベアリング 19 に支持され、ベアリング 19 から突出した回転軸 18 の一端側には、プーリ 21 が装着され、このプーリ 21 は、絶縁性材料から成るベルト 22 を介して、回転駆動手段としてのモータ 23 の回転軸に装着されたプーリ 24 と接続されている。したがって、モータ 23 の回転駆動力がプーリ 24、ベルト 22 及びプーリ 21 を介して回転軸 18 に伝達されることになる。

ベアリング 19 から突出した回転軸 18 の他端側には、回転軸 18 と接触し、電源 P のマイナス側に接続されるブラシ 25 が装着されている。な

お、このとき回転軸 18 の一端側のベルト 22 は絶縁部となっている。したがって、回転軸 18 は陰極として用いられることになる。

また、電解精製により回転軸 18 に析出した析出銅 D が成長し、電解液面上に露出すると、析出銅 D があたかも水車のようになって電解液を飛散させることになり、一方析出銅 D を電解液面下に水没させると電流を増すことができ、析出銅 D の生産性が良くなることから、内槽 12 内の電解液を好適に流出させないように、内槽 12 のスリット 17 には、スリット板 17' を挿入した後、所定量の電解液 L を充填すると共に、複数枚、例えば 2 ~ 4 枚（本実施例では、2 枚が図示されている。）の被電着金属としての銅板 26（本実施例では銅の純度が 99.99% のものが用いられる）が、回転軸 18 と接触しないように、回転軸 18 から離間して立設されており、この銅板 26 は電源 P のプラス側と接続されている。したがって、銅板 26 は陽極として用いられることになる。なお、上述した電解液 L は、硫酸 ( $H_2SO_4$ )

11

4) あるいは硝酸 ( $HNO_3$ ) を  $80g/l \sim 120g/l$  に対し、銅 (Cu) を  $30 \sim 50g/l$  を溶解して電解液としたものであり（本実施例では、硫酸 ( $H_2SO_4$ ) を  $100g/l$  に対し、銅 (Cu) を  $40g/l$  を溶解したものを用いた）、電解温度は、約 20 度 ~ 60 度（本実施例では約 40 度）に設定されている。

なお、内槽 12 の電解液面は、液面レベルが一定となるような堰（孔）29 を多数設け、これより流出した電解液は、外槽 11 及び内槽 12 の間に流れ、そして排出パイプ 31 によりタンク 30 に導入され、ポンプ 32 により内槽 12 に循環することができるようにされている。

したがって、スリット 17 と回転軸 18 との間隙及び内槽 12 の側壁 15 とフランジ 27 との間隙は、非常に小さくされており、その結果、スリット 17 はフランジ 27 によって塞がれるようになり、内槽 12 内に充填されている電解液 L は、外槽 11 へ非常にわずかつ流出するだけである。

13

12

その際、回転軸 18 が回転しても、回転軸 18 及びこれに装着され一体的に回転するフランジ 27 は、スリット 17 及び側壁 15 と離間しているので、これらと接触して回転軸 18 の回転が妨げられることはない。

以上のような構成になる本発明の高純度金属円筒体形成装置の作用について以下に述べる。

いま、本発明の高純度金属円筒体形成装置が作動状態にあるとき、電源 P から陽極の銅板 26（純度 99.99%）及び陰極の回転軸 18 に  $80 \sim 120 A/m^2$ （本実施例では  $100 A/m^2$ ）の電流密度を有する電流を通電すると共に、モータ 23 の回転駆動力をプーリ 24、ベルト 22、プーリ 21 を介して伝達して、回転軸 18 を  $150 \sim 250 rpm$ （本実施例では  $200 rpm$ ）で回転するように設定する。なお、このとき、回転軸 18 の表面上には、離型剤として石鹼液等が塗布されている。

そうすると、電気分解の原理により、陽極の銅板 26 は溶解すると共に、チタン製の回転軸 18

—572—

14

には、陽極の銅板 26 が析出して付着、すなわち電着する。その際、回転軸 18 は、回転しているので、回転軸 18 の表面には、析出銅 D が均一に付着され得る。このようにして回転軸 18 上には、析出銅 D が付着し、この析出銅 D は回転軸 18 の周囲において円筒状に所定厚、例えば 65 mm まで付着、形成され、しかも回転軸 18 表面上に析出した析出銅 D は、始めに陽極として用いられた被電着金属としての銅板 26 の純度 99.99% よりもかなり純度の高いものが得られる。

このようにして回転軸 18 の周囲上に形成された円筒状の析出銅 D の分析値を、2つのサンプルについて下記の表 1 に示す。

表 1

No	S	Ag	Fe
1	0.4	< 1	< 1
2	1.4	< 1	< 1

(単位: ppm)

15

作製する場合に、円筒状金属を電解によって直接的に得るため、従来、用いられてきた高温での融解精造が不要であり、しかも、るつぽを用いることがないので、るつぽからの不純物の混入はない。さらに、従来の工程よりも短いために低コストで、高純度 Cu パイプを製造することができる。

なお、上記実施例では、陽極に銅 (Cu) を用いた場合を述べたが、本発明は、これに限るものではなく、電解精製ができる金属であれば、陽極に被電着金属として用いることができ、その場合にも、回転軸上には高純度の円筒状析出金属を得ることができるものである。

さらに、本発明は、上記実施例において、横型タイプの高純度金属円筒体形成装置に関して述べたが、本発明は、この実施例に限るものではなく、第 1 図を参照して説明した如く縦型タイプのものにも適用することができる。

#### 発明の効果

以上、説明してきたように本発明の高純度金属

17

この表 1 からわかるように、2つのサンプル、それぞれについて、イオウ (S)、銀 (Ag) 及び鉄 (Fe) の不純物の含有量は ppm 単位で極めて少なく、非常に純度の高い、すなわち高純度の円筒状析出銅 D を得ることができる。

この得られた円筒状析出銅 D は、ベアリング 19 をベアリング載置台 20 から離すことにより、ベアリング 19 と回転軸 18 ごとスリット 16、17 を介して外槽 11 及び内槽 12 から取り出される。その後、回転軸 18 からベアリング 19 がはずされ、回転軸 18 上の円筒状析出銅 D のみを回転軸引き抜き手段としての引き抜き装置に固定して、回転軸 18 を引き抜くと、回転軸 18 が抜けて所望する円筒状析出銅 D のみを得られる。

この円筒状析出銅 D を引き抜き成形機等にかけて、細長く延ばしてパイプ状に成形することにより超電導線の安定化材料等として使用される高純度 Cu パイプが形成される。

上記したように、本実施例では、超電導線の安定化材料として用いられる高純度の Cu パイプを

16

円筒体形成方法及びその装置によれば、電気分解を用いることにより、回転する回転軸上に高純度の析出金属を均一に電着させることができ、この析出金属から回転軸を引き抜くことによって、円筒状に形成された高純度の析出金属を直接的に得ることができるので、高温の融解工程を用いずに、しかも真空状態あるいは高純度るつぽ等の特殊な設備や器具を必要とすることもなく、したがって、融解工程及びるつぽの使用に伴う不純物の混入を招くことなく、簡単かつ容易に、高純度金属円筒体を製造することができるという効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

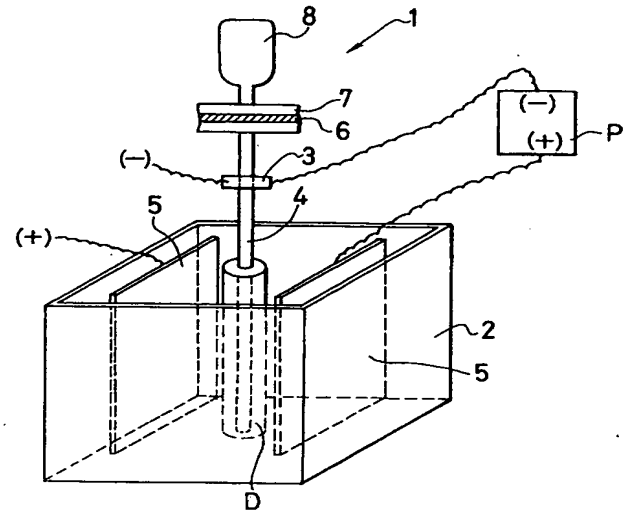
第 1 図は、本発明による高純度金属円筒体形成方法を説明するための概略原理図である。

第 2 図は、本発明による高純度金属円筒体形成装置の一実施例の部分的に破断した概略斜視図である。

18

- 2、12：電解槽  
 4、18：回転軸  
 5、26：銅板  
 8、23：回転駆動手段  
 19：ベアリング  
 20：ベアリング載置台  
 21、24：プーリ  
 22：ベルト  
 D：析出銅  
 L：電解液  
 P：電源

第 1 図



代理人 弁理士 倉橋 暎  
 代理人 弁理士 宮川 長夫



19

第 2 図

